

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **08-012734**(43)Date of publication of application : **16.01.1996**

---

(51)Int.Cl. **C08G 2/10**  
**B29C 49/00**  
**C08L 59/00**  
**// B29K261:00**  
**B29L 22:00**

---

(21)Application number : **06-146192**(71)Applicant : **POLYPLASTICS CO**(22)Date of filing : **28.06.1994**(72)Inventor : **KAWAGUCHI KUNIAKI**  
**YAMAMOTO KAORU**

---

**(54) POLYACETAL COPOLYMER RESIN FOR BLOW MOLDING, BLOW MOLDED ARTICLE, AND PRODUCTION THEREOF**

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyacetal copolymer resin which has both melt tension and flowability important for blow molding, hence is excellent in blow moldability, exhibits little degradation in quality due to decomposition, etc., at the compounding and blow molding steps, gives a blow molded article with a good appearance, and is suitable for recycling.

CONSTITUTION: This resin which is a branched or cross-linked polyacetal copolymer, has the main chain comprising a polyoxymethylene copolymer consisting mainly of repeating polyoxymethylene units and contg. 0.2-10-wt.% 2-4C oxyalkylene units, has 0.01-0.2wt.% glycidyl ether residues as the branching or cross-linking sites, and has a wt. average mol.wt. of  $1 \times 10^5$ - $3 \times 10^5$ , a content of a high-molecular component having a mol.wt. of  $1 \times 10^6$  or higher of 1-10wt.% and a shear viscosity of  $1.0 \times 10^3$ - $3.5 \times 10^3$  Pa.s (at 190°C under a shear rate of 120sec<sup>-1</sup>).

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2828903

[Date of registration] 18.09.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

- \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] An oxy-methylene group is made into a main repeating unit, and it is an oxy-alkylene machine (carbon numbers 2-4 of an alkylene machine). The polyoxymethylene copolymer included 0.2 to 10% of the weight is made into a principal chain. and -- as branching or the bridge formation section -- a glycidyl ether residue -- 0.01-0.2 the polyacetal copolymer of the branching or the structure of cross linkage which has weight % -- changing -- the weight average molecular weight --  $1 \times 10^5$  to  $3 \times 10^5$  And molecular weight  $1 \times 10^6$  The above amount component of macromolecules is contained one to 10% of the weight, and the shearing viscosity Polyacetal copolymerization resin for blow molding which are  $1.0 \times 10^3$  -  $3.5 \times 10^3$  Pa-s (190 degrees C, shear rate 120sec-1).

[Claim 2] The polyacetal copolymerization resin for blow molding according to claim 1 with which branching or a bridge formation section glycidyl ether residue is formed from diglycidyl ether.

[Claim 3] The polyacetal copolymerization resin for blow molding according to claim 1 or 2 whose melting tension is 5-14g (a part for 190-degree-C, and 10mm 10m [ in a part for /, and taking over speed ]/of temperature extrusion rates).

[Claim 4] The manufacturing method of the blow molding article characterized by carrying out blow molding of the polyacetal copolymerization resin of a claim 1-3 given in any 1 term, or this using the constituent made into a subject.

[Claim 5] The blow molding article fabricated by the manufacturing method according to claim 4.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the polyacetal copolymerization resin for blow molding, its blow molding method, and the blow molding article manufactured by blow molding.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although polyacetal resin is excellent in the balance of a mechanical property, chemical resistance, sliding nature, etc. and is widely used as typical engineering plastics according to the processing being easy as the electrical and electric equipment and electronic parts, and various machine parts of autoparts and others, the most is an injection-molded product. On the other hand, taking advantage of the chemical resistance of polyacetal resin, the outstanding resistance especially over the organic solvent, etc., the expectation applied to the fuel tank of an automobile or the centrum article of the relation in an engine room is growing in recent years. Generally a blow molding method is used for manufacture of such blow molding parts as an efficient means, and in order to make blow molding possible and to prevent the tear and thickness deviation of mold goods by the drawdown of the parison at the time of fabrication, it becomes a requirement to raise the melting tension of a resin generally. By general-purpose resins which are generally expected for macromolecule quantification of a resin to be effective in order to raise melting tension, for example, are used for blow molding, such as a high density polyethylene and polypropylene resin, the several 100,000 or more amount of super-macromolecules type thing is widely used for average molecular weight. Polyacetal resin is also low molecular weight and hypoviscosity comparatively by the common resin for fabrication, and it produces the drawdown of a parison to blow molding and is impossible even if suitable for injection molding. Although the attempt which devises a polymerization method etc., carries out macromolecule quantification (include branching, bridge formation, etc.) there, and aims at the improvement of blow molding nature also appears here and there, since it becomes a fluidity is remarkable and poor [ the polyacetal resin by which macromolecule quantification was carried out enough ]. Even if drawdown nature improves, blow molding is still difficult, and it is most difficult to obtain the mold goods which the polyacetal of this amount of macromolecules and hyperviscosity generates heat locally by melting shearing, and concurs with bad influences, such as a molecular weight fall, foaming, etc. by decomposition, when presenting a compound process and a blow molding process, and can be satisfied enough. Moreover, in order to avoid generation of heat by melting shearing, and an unusual temperature up, rotation of a screw, a paddle, etc. is dropped, stable manufacture is difficult for the top whose means of falling a shear rate is not enough as prevention of a debasement and a molecular weight fall, industrial mass production serves as difficulty and cost quantity, and it is not desirable. Although the polyacetal resin in which branching or the structure of cross linkage was made to form, on the other hand, has the viscosity in a high shearing state in a low inclination considering the amount of macromolecules again In having only formed branching and the structure of cross linkage, the actual condition is that the difficulty on quality, such as appearance of mold goods, is not avoided that harmony of melting tension and flowability is not acquired enough, adjustment of a process condition will be difficult, the forming efficiency will be bad even if blow molding is possible, and the smooth nature on the front face of mold goods is not obtained, but it is easy to produce punctate unevenness. Furthermore, although blow molding ground the garbages and the completed Plastic solids other than Plastic solids, such as a runner, a sprue, etc. which are generated at the time of fabrication, and fabrication was generally again required to carry out recycling use from the reason for economical, it was also a difficulty over the blow molding of polyacetal resin for the melting tension of the resin at the time of such reproduction use to have declined remarkably, and to have barred reproduction use.

[0003]

[Means for Solving the Problem] In view of this actual condition, this invention persons have melting tension and a fluidity important for blow molding, and are excellent in blow molding nature. There are few debasements according [ on a compound process and a blow molding process and ] to decomposition etc. The blow molding article which has good appearance, especially a large-sized blow molding article are stabilized, and it is obtained. And the result wholeheartedly studied about the suitable polyacetal resin for blow molding also for recycling, By carrying out blow molding using the polyacetal copolymerization resin which has the specific molecular structure and has specific molecular weight and specific molecular weight distribution, it finds out that an above-mentioned technical problem is solvable, and came to complete this invention. Namely, this invention makes an oxy-methylene group a main repeating unit, and is an oxy-alkylene machine (carbon numbers 2-4 of an alkylene machine). The polyoxymethylene copolymer included 0.2 to 10% of the weight is made into a principal chain. and -- as branching or the bridge formation section -- a glycidyl ether residue -- 0.01-0.2 the polyacetal copolymer of the branching or the structure of cross linkage

- which has weight % -- changing -- the weight average molecular weight --  $1 \times 10^5$  to  $3 \times 10^5$  And molecular weight  $1 \times 10^6$  The above amount component of macromolecules is contained one to 10% of the weight. The shearing viscosity is  $1.0 \times 10^3$  -  $3.5 \times 10^3$  Pa-s (190 degrees C). shear rate 120sec-1 it is -- it is the blow molding article fabricated by the manufacturing method and this manufacturing method of the blow molding article characterized by carrying out blow molding of the polyacetal copolymerization resin for blow molding and this polyacetal copolymerization resin, or this using the constituent made into a subject namely, the feature of this invention as polyacetal resin used for blow molding Like the above, an oxy-methylene group is made into a main repeating unit, and it is an oxy-alkylene machine (carbon numbers 2-4 of an alkylene machine) as a copolymerization unit. The polyoxymethylene copolymer included 0.2 to 10% of the weight is made into a principal chain. And it is a glycidyl ether residue as branching or the bridge formation section 0.01-0.2 It consists of the polyacetal copolymer of the branching or the structure of cross linkage which has weight %, the weight average molecular weight --  $1 \times 10^5$  to  $3 \times 10^5$  It is in the range. It is molecular weight  $1 \times 10^6$  as the molecular weight distribution. The above amount component of macromolecules is contained one to 10% of the weight, and the shearing viscosity  $1.0 \times 10^3$  -  $3.5 \times 10^3$  Pa-s (190 degrees C, shear rate 120sec-1) It is in the point which uses the polyacetal copolymerization resin to satisfy.

[0004] Hereafter, each requirement which constitutes the polyacetal copolymerization resin for blow molding of this invention is explained. The copolymerization unit which constitutes a part of principal chain of the polyacetal resin of this invention first consists of the oxy-alkylene machine of carbon numbers 2-4, and the amount receives a copolymer. It is 0.3 - 8 % of the weight preferably 0.2 to 10% of the weight. This component is a hexafluoro isopropanol. - A fixed quantity is possible from proton NMR measurement (refer to the detailed below-mentioned example) of the solution which uses d2 as a solvent, and the amount of the comonomer used at the time of the polymerization can adjust easily like the below-mentioned explanation. Thermal stability is missing in too little [ this amount ], and it cannot apply to blow molding. Moreover, predetermined average degree of polymerization and its distribution are not obtained with it being excessive, and melting tension declines remarkably, a drawdown is carried out and blow molding becomes impossible.

[0005] Next, the amount of the glycidyl ether residue which constitutes branching or the engine-frame section is 0.01-0.2. It is weight % and is 0.02 - 0.15 % of the weight preferably. A fixed quantity is possible for this by decomposing polyacetal resin thermally with hydrochloric-acid-methanol mixed liquor, refining the decomposition liquid, and carrying out proton NMR measurement (refer to the detailed below-mentioned example). The grade of branching or bridge formation means a too little bird clapper as too little [ this amount ], and proper predetermined average molecular weight and proper predetermined molecular weight distribution are not obtained, but melting tension and a fluidity cannot be incompatible. Moreover, if it becomes excessive, although melting tension will increase, a fluidity gets worse, in being remarkable, it gels, and a flow becomes difficult and the blow molding of it becomes impossible. That is, if the amount of the glycidyl ether residue which forms branching or the bridge formation section separates from the above-mentioned range, melting tension (drawdown nature) important for blow molding nature and fluid harmony are not acquired, and it is not desirable. Therefore, although the amount of the glycidyl ether residue which forms this branching or the engine-frame section is an important requisite in this invention, it is necessary to have not requirements sufficient by just this but the below-mentioned requirements.

[0006] That is, it sets to this invention and weight average molecular weight is  $1 \times 10^5$  to  $3 \times 10^5$  further. It is in within the limits. and -- as the molecular weight distribution -- molecular weight  $1 \times 10^6$  the above amount portion of macromolecules is in 1 - 10% of the weight of the range -- required -- desirable -- weight average molecular weight  $1.5 \times 10^5$  to  $2.8 \times 10^5$  it is --  $1 \times 10^6$  to  $5 \times 10^6$  The amount portion of macromolecules is 1 - 10 % of the weight, and it is  $5 \times 10^6$ . It is desirable not to contain the above super-high molecular weight section on parenchyma. Weight average molecular weight is a value which uses the hexafluoro isopropanol containing trifluoroacetic-acid sodium as a solvent and a carrier, uses together a refractive index (RI) and light scattering (LS), measures a polymer solution by the gel permeation chromatography (GPC), and is computed by the conventional method by polystyrene conversion here. Moreover, the amount (more than  $1 \times 10^6$ ) component of specific macromolecules is a value determined by computing the surface ratio of the portion more than the amount of specific macromolecules in the above-mentioned RI chromatogram (distribution curve) (refer to the detailed below-mentioned example). Weight average molecular weight and its molecular weight distribution produce [ are the grade of the aforementioned branching or bridge formation, and requirements important for melting tension and a fluidity conjointly, and melting tension is not obtained as too little / average molecular weight /, and / as it is excessive ] a fluid defect and are not desirable. Moreover, it is  $1 \times 10^6$  as molecular weight distribution. If melting tension etc. is not obtained by satisfaction but becomes excessive even if too little [ the above high molecular weight section ], a fluidity is not enough, aggravation of the surface state of mold goods is produced, and it is further  $5 \times 10^6$ . It produces uneven unevenness (spot etc.) in mold goods and is not desirable if the above amount portion of super-macromolecules exists.

[0007] next, this invention -- setting -- the above-mentioned requirements -- filling -- further -- the shearing viscosity  $1.0 \times 10^3$  -  $3.5 \times 10^3$  Pa-s (190 degrees C, shear rate 120sec-1) -- especially --  $1.5 \times 10^3$  -  $3.2 \times 10^3$  Pa-s it is -- things are desirable In addition, shearing viscosity is the value which are  $D/L=1/10$  of an orifice ( $D=1$ mm), and was measured in 190 \*\* and shear rate 120sec-1 using the capillary-tube formula rheometer. If shearing viscosity is too high, a fluidity is bad, blow molding nature gets worse, and fabricating will become impossible, when forming efficiency is bad and remarkable. Moreover, if too low, melting tension will decline, it becomes easy to carry out the drawdown of the parison, and blow molding becomes difficult or impossible. In addition, although the value of shearing viscosity is influenced by the grade of the amount of the above-mentioned copolymerization component, branching, or bridge formation, weight average molecular weight, its distribution, etc., it is necessary for it to be necessarily, insufficient, if the range of the above [ those conditions ] is satisfied, and to adjust suitably in the range, and to satisfy

- the above-mentioned range.

[0008] Even if the melting tension most important for blow molding nature and fluid satisfactory harmony are acquired, especially good blow molding nature and a blow molding article are obtained and the polyacetal copolymerization resin for blow molding of this invention lacks in which conditions by satisfying each requirements for composition of all like the above, it is not enough. What has 5-14g (a part for 190-degree-C, and 10mm 10m [ in a part for /and taking over speed ]/of temperature extrusion rates) is desirable especially desirable, and melting tension is 7-12g here. If melting tension is too high, the blow resistance at the time of blow molding will become excessive, a moldability will get worse, and if too low, a drawdown will be produced, and blow molding becomes difficult or impossible. In addition, melting tension is the value which are  $D/L=1/10$  of an orifice ( $D=1\text{mm}$ ), and measured the load (tension) in the above-mentioned extrusion rate and taking over speed by the load cell using the capillary-tube formula rheometer.

[0009] Although the polyacetal resin with properties, such as this molecular structure, is difficult to get and does not exist as a present marketing article by the general well-known method, the manufacture of it was attained by research of this invention persons. That is, the polyacetal resin used by this invention makes a trioxane the main monomer, makes a comonomer this, cyclic ether, or an annular formal, carries out addition mixture of the specific compound which can form branching structure further, faces it copolymerizing under existence of the catalyst which consists of a boron trifluoride or its coordination compound, and is prepared by selecting and controlling the polymerization condition and after-treatment conditions as the following.

[0010] Although ethylene oxide, propylene-oxide, 1, and 3-dioxolane, 1, 4-butanediol formal, a diethylene-glycol formal, trio KISEPAN, etc. are first mentioned as a comonomer, ethylene oxide, 1, and 3-dioxolane, 1, 4-butanediol formal, and a diethylene-glycol formal are desirable also in it. Although the content of the oxy-alkylene (carbon numbers 2-4) copolymerization unit which constitutes a principal chain does not necessarily become settled uniquely by the kind of comonomer, conversion, etc. with regards to the amount of these comonomers used, it is controlled by the amount used. generally a trioxane is received -- 0.2 - 12 % of the weight -- especially -- desirable -- It is 0.3 - 10% of the weight of a range.

[0011] Next, as a component which can form branching structure, the glycidyl ether compound which has at least 1-2 epoxy rings in 1 molecule is used. When it has one glycidyl ether machine in 1 molecule, it becomes the branched type molecular structure, and glycidyl ether (more than C8 [ for example, ]) comparatively long-chain in this case is desirable. Moreover, in the case of the compound which has two glycidyl groups, it becomes the polymer in which a branched type and the constructed type (mainly constructed type of a bridge) of a bridge were intermingled. Although this invention is good at the all, the diglycidyl ether which has especially two glycidyl groups is desirable. For example, ethylene glycol diglycidyl ether, propylene-glycol diglycidyl ether, 1, 4-butanediol diglycidyl ether, hexamethylene-glycol diglycidyl ether, A resorcinol diglycidyl ether, bisphenol A diglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, Polybutylene glycol diglycidyl ether etc. is mentioned. especially Ethylene glycol diglycidyl ether, Propylene-glycol diglycidyl ether, 1, 4-butanediol diglycidyl ether, and hexamethylene-glycol diglycidyl ether are desirable. Although it has the inclination which the amount of branching which will be formed if the amount of these glycidyl ether compounds used increases, or the bridge formation section increases Formation of branching introduced into polymer or the bridge formation section is not what is uniquely determined by the amount used. It changes with kinds (structure) of glycidyl ether, reactivity, etc. to be used, and they are the conditions (since it is secondary influenced [-like ] with a catalyst, a comonomer, polymerization temperature, etc., although it should be determined in consideration of these terms and conditions) of further others. Generally it is within the limits of 0.01 - 0.2 % to a trioxane. When these branching or a bridge formation component generally increases, weight average molecular weight has the inclination which is increased and the high molecular weight section also increases.

[0012] Next, in order to satisfy the requirements for this invention, it is desirable to use a molecular weight modifier together suitably if needed. the chain transfer agent which does not form an unstable end as this molecular weight modifier, i.e., the low molecular weight in which both ends have an alkoxy group, -- a line -- an acetal has a role important for adjusting conjointly with the amount of the above-mentioned glycidyl ether compound preferably to desired weight average molecular weight and desired molecular weight distribution here -- low molecular weight -- a line -- as an acetal -- especially -- a methylal -- desirable -- the amount used -- a trioxane -- receiving -- It is 0.001 - 0.05 % of the weight. Most of this component forms the end group of polymer according to chain transfer reaction, and all contribute to regulation of molecular weight, and are determined in the amount used and relation of a glycidyl ether compound like the above-mentioned, and these both are average molecular weight and its distribution, and a factor still more important for adjustment of shearing viscosity.

[0013] Next, as for the amount of the catalyst which consists of a boron trifluoride used for polymerization reaction, or its coordination compound, it is desirable that it is the range of  $5 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-2}$  mol% to all monomers, and it is especially desirable. [  $1 \times 10^{-3}$  -  $7 \times 10^{-3}$  mol% of ] The amount of a catalyst is a factor important when obtaining the polymer which influences the relative balance of an introductory speed of a comonomer, the formation speed of branching / bridge formation section, etc. to advance of a polymerization, and satisfies the requirements for this invention. Moreover, the increase in the amount of catalysts makes proper control of polymerization temperature difficult, the decomposition reaction under polymerization becomes superior, it gets it not only becomes the cause of a molecular weight fall, but impudent in the decomposition promotion operation after a polymerization, not only the fall of average molecular weight but molecular weight distribution are disturbed, and it becomes difficult to maintain the requirements for this invention. On the other hand, if there are too few amounts of catalysts, a polymerization reaction rate falls, and polymerization yield falls and is not desirable.

[0014] Next, the total amount of the activity impurity which forms an unstable end in a polymerization system is also important. This is macromolecule quantification of a product, especially molecular weight  $1 \times 10^6$ . In order to carry out optimum dose content

of the above amount component of macromolecules, it is desirable to consider as less than [  $2 \times 10^{-2}$  mol% ] to all monomers. As these components, water, alcohol (for example, methanol), an acid (for example, formic acid), etc. are mentioned. It is desirable to make the total amount of these activity impurities into less than [  $1 \times 10^{-2}$  mol% ] especially.

[0015] Although each well-known method is conventionally possible as a polymerization method, the continuous system bulk-polymerization method for obtaining the polymer of a solid-state powder massive with advance of a polymerization using a liquefied monomer is industrially common, and desirable. Moreover, it is desirable 60-105 °C and to keep especially such polymerization temperature at 65-100 degrees C.

[0016] Furthermore, in addition to the solution containing a basic compound etc., deactivation of the catalyst after a polymerization performs the resultant discharged from a polymerization machine after polymerization reaction. Molecular weight proper as polyacetal resin used for this invention here is especially maintained, and it is molecular weight  $1 \times 10^6$ . It is required to turn promptly minutely the rough polymer obtained by polymerization reaction in order to carry out optimum dose possession of the above amount component of macromolecules, to urge contact to a quencher, and to plan deactivation of a catalyst. For example, rough polymer is desirable 80% of the weight or more at least, and 90 % of the weight or more is 1.5mm. It is the following and 20 % of the weight or more is 0.3mm preferably 15% of the weight or more. It is desirable that they are the following fine grains. As a basic compound for neutralizing a polymerization catalyst and deactivating, the oxide of amines, such as ammonia or a triethylamine, tributylamine, a triethanolamine, and a TORIBUTA Norian amine, or alkali metal, and alkaline earth metal, a hydroxide, salts, and other well-known catalyst quenchers are used. These basic compounds 0.001-0.5 Weight %, especially 0.02-0.3 Adding as solution of weight % is desirable. Moreover, 10-80 degrees C of desirable temperature are 15-60 degrees C especially preferably. Moreover, it is desirable after polymerization machine occurs to supply a product to these solution promptly and to make it deactivate. The rough polyacetal resin prepared by this polymerization method and the deactivation method performs washing, separation recovery of an unreacted monomer, dryness, etc. further.

[0017] The rough polyacetal resin obtained by the above-mentioned polymerization performs stabilizing treatment by well-known methods, such as closure of the unstable end by decomposition removal or the stable matter of an unstable end, blends various, still more nearly required stabilizers, and blow molding is presented with it. As a stabilizer used here, a well-known stabilizer can be used conventionally, for example, the combined use with one sort, such as a nitrogen content compound, alkali or an oxide of alkaline earth metal, a hydroxide, mineral salt, and a carboxylate, or two sorts or more can be mentioned as the HINDATO phenol system compound as an antioxidant, and other auxiliary stabilizers.

[0018] As mentioned above, although the important matter on the manufacture, such as a polymerization reaction condition for satisfying the requirements for composition which the polyacetal resin for blow molding of this invention needs, and after-treatment conditions, was described, it is in the polyacetal resin used in short possessing the fundamental requirements like the above, and the requirements on the manufacture are not restrained by the above-mentioned explanation.

[0019] In addition, the polyacetal resin for blow molding of this invention can also be used as a constituent which could blend and use one sort, such as coloring agents, such as a common additive, for example, a color, and a pigment, lubricant, a nucleating additive, a release agent agent, an antistatic agent, and a surfactant, or two sorts or more if needed unless the purpose of this invention was checked, and blended the bulking agent of other thermoplastics or fibrous [ inorganic or organic ], a powder grain, and a tabular auxiliary.

[0020] What is necessary is to use the making machine used for the blow molding of general thermoplastics, and just to carry out in this invention, according to a well-known method conventionally in manufacturing a hollow formation article by blow molding using the above-mentioned polyacetal resin. That is, the pellet which consists of the above-mentioned polyacetal resin or its constituent is plasticized with an extruder, this is extruded with an annular die, or it injects and annular melting or the softened parison is formed, and to metal mold, a gas is blown and swollen inside by the style, cooling solidification of this is carried out at it, and it is fabricated as a hollow object. Especially, it is suitable for manufacture of large-sized mold goods. as a process condition -- a cylinder temperature and die temperature carrying out by 185 - 230 °C -- desirable -- especially -- 190 - 220 °C is desirable. Moreover, 40-90 degrees C of a die temperature are desirable, and its 50-85 degrees C are especially desirable. as a gas blown into the interior, although air, nitrogen, and other any are sufficient, air usually uses from the reason for economical -- having -- the -- blowing in -- °C -- 3 - 10 kg/cm<sup>2</sup> It is desirable. Furthermore, it is also possible to use special making machines, such as a three-dimensions blow molding machine, and it is also possible to perform multilayer blow molding combining the layer according to other material, such as a polyolefine, polyester, and polyamide resin, in to carry out the polyacetal resin of this invention or its constituent more than a bilayer \*\*\*\*.

[0021]

[Effect of the Invention] The blow molding stabilized efficiently is possible for the polyacetal resin of this invention, or its constituent, it is stabilized, appearance, a configuration (thickness deviation, deformation), the good blow molding article of physical properties, especially large-sized blow molding are also obtained [ the melting tension most important for blow molding and fluid both are combined, there is no trouble, such as a drawdown of a parison ], and a debasement is suitable for it also to recycling few in a compound process and a blow molding process. Moreover, the blow molding article of this invention has a good mechanical property and chemical resistance, and can use them for piping materials, such as centrum articles, such as a fuel tank of an automobile, or relation in an engine room, a container, and a pipe, and other various industrial use ways widely.

[0022]

[Example] Hereafter, although this invention is explained concretely, this invention is not limited to these examples.

Barrel in which the jacket which lets heat (cold) intermediation pass on the manufacture outside of example of reference 1 and

polyacetal resin A1 is attached, and a cross section has the configuration with which a part of two circles lap, Rotating the two axes of rotation which attached the paddle by 100rpm using the continuous system mixture reaction machine which consists of the axes of rotation with a paddle, respectively It is a comonomer to the end. 1, 3-dioxolane 3.3 % of the weight, As a branching component 1, 0.07 % of the weight of 4-butanediol diglycidyl ether, And the trioxane which considers as a molecular weight modifier and contains 0.03 % of the weight of methylals is supplied continuously. It added continuously and copolymerization was performed so that it might become  $3 \times 10^{-3}$  mol% to all monomers about 1% cyclohexane solution of the dibutyl ether coordination object of the boron trifluoride of a catalyst to the simultaneously same place (a jacket uses 80-degree C water). the activity impurity in [ all / that was used for this manufacture as a result of analysis ] a monomer -- in all / water  $4 \times 10^{-3}$  mol% and methanol  $1 \times 10^{-3}$  mol% and formic acid  $1 \times 10^{-3}$  mol% and / -- it was  $6 \times 10^{-3}$  mol% The resultant discharged from the polymerization machine exhaust port is a triethylamine with through to a crusher promptly. The 40-degree C solution contained 0.1% was added, while grinding to the particle, it cooled, and the catalyst was deactivated. Furthermore, separation, washing, and dryness were performed after that and the rough polyacetal copolymerization resin was obtained. Subsequently, this rough polyacetal resin The PENTA ERIS retail-tetrakis [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] (Irganox 1010, product made from Ciba-Geigy) 0.3 weight section and the melamine 0.15 weight section were added as a stabilizer to the 100 weight sections, and while carrying out melting kneading at 205 degree C and removing the unstable portion with the biaxial extruder to which the vent was attached, pellet-like polyacetal resin was obtained. In addition, a polyacetal copolymer is 2.7 as a result of analysis by the following method. It has the oxyethylene machine of weight %, and is as branching and the bridge formation section. Having 0.08 % of the weight of residues of 1 and 4-butanediol diglycidyl ether, the end methylal residue was 0.04 % of the weight. Moreover, weight average molecular weight is  $2.1 \times 10^5$  and molecular weight  $1 \times 10^6$ . The above high molecular weight section 3.5 % of the weight and molecular weight  $5 \times 10^6$  The above super-high molecular weight section was not accepted. moreover, shearing viscosity  $2.4 \times 10^3$  Pa-s (190 degrees C, shear rate 120sec-1) it is -- melting tension It was 9.8 (g).

[0023] In addition, the measuring method of the above-mentioned weighted solidity is as follows.

[Measurement of an oxyethylene residue and a methylal end group] It is a hexafluoro isopropanol about a polyacetal copolymer. - It dissolved in d2 and measured by Proton NMR (measurement temperature of 45 degrees C).

[Fixed quantity of a diglycidyl ether residue (branching and bridge formation section)] A polyacetal copolymer is decomposed thermally in hydrochloric-acid-methanol mixed liquor, decomposition liquid is neutralized, and they are after separation refining and chloroform. - Proton NMR measurement (measurement temperature of 25 degrees C) was performed by using d1 as a solvent. In addition, the acetic acid was used as a criteria agent for the fixed quantity, and the fixed quantity was computed as diglycidyl ether.

[Weight average molecular weight and molecular weight distribution] Using the gel permeation chromatography (GPC) made from TOSO, it measured by the refractive index (RI) and light scattering (LS), and computed by polystyrene conversion. In addition, a solvent and a carrier use the hexafluoro isopropanol containing trifluoroacetic-acid sodium, and are the oven temperature of 40 degrees C, and solution concentration. 0.1 wt% and carrier flow rate It measured in a part for 0.2ml/. Moreover, the amount component of macromolecules (more than  $1 \times 10^6$ ) was computed by the surface ratio of the portion more than the specific macromolecule section in the above-mentioned RI chromatogram (distribution curve).

[Shearing viscosity] Using the capillary-tube formula rheometer made from an Oriental energy machine, the orifice of  $D/L=1/10$  ( $D=1$ mm) was used, and temperature 190 \*\* and the value in shear rate 120sec-1 were calculated.

[Melting tension] The load in for temperature 190 \*\* and 10mm 10m [ in a part for /and taking over speed ]/of extrusion rates (tension) was measured by the load cell using the capillary-tube formula rheometer made from an Oriental energy machine ( $D/L=1/10$  of an orifice,  $D=1$ mm).

[0024] Except having changed the manufacture 1 of the examples 2-3 of reference, example of comparison reference 1-3 and polyacetal resin A2-3, and polyacetal resin B1-3, and 4-butanediol diglycidyl ether concentration, a polymerization, deactivation, and stabilizing treatment were performed like the example 1 (manufacture of A1) of reference, polyacetal resin was obtained, and weighted solidity was measured similarly. A result is combined and is shown in Table 1.

Except having changed the particle diameter of the examples 4-5 of reference, example of comparison reference 4-6 and polyacetal resin A4-5, the manufacture catalyst concentration of polyacetal resin B4-6, activity high impurity concentration, methylal concentration, and a rough polyacetal resin particle etc., a polymerization, deactivation, and stabilizing treatment were performed like the example 1 (manufacture of A1) of reference, and polyacetal resin was obtained. The weighted solidity is combined and is shown in Table 1.

Except having changed to the manufacture 1 of example of reference 6-7, and polyacetal resin A6-7, and 4-butanediol diglycidyl ether, and having used propylene-glycol diglycidyl ether (A6) or hexamethylene-glycol diglycidyl ether (A7), a polymerization, deactivation, and stabilizing treatment were performed like the example 1 (manufacture of A1) of reference, and polyacetal resin was obtained. The weighted solidity is shown in Table 1.

[0025]

[Table 1]



|                            |                                      | 参 考 例               |                     |                     |                     |                     |                     |                     | 比 較 参 考 例           |                     |                     |                     |                     |                     |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                            |                                      | 1                   | 2                   | 3                   | 4                   | 5                   | 6                   | 7                   | 1                   | 2                   | 3                   | 4                   | 5                   | 6                   |
| 重<br>合<br>条<br>件           | ポ リ マ ー No.                          | A 1                 | A 2                 | A 3                 | A 4                 | A 5                 | A 6                 | A 7                 | B 1                 | B 2                 | B 3                 | B 4                 | B 5                 | B 6                 |
|                            | モナマー(nl%) (分枝力)                      | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 | 8.8                 |
|                            | 分枝・架橋形成モノマー (nl%)                    | 0.07 <sup>1</sup>   | 0.03 <sup>1</sup>   | 0.10 <sup>1</sup>   | 0.07 <sup>1</sup>   | 0.07 <sup>1</sup>   | 0.07 <sup>1</sup>   | 0.07 <sup>1</sup>   | 0                   | 0.003 <sup>1</sup>  | 0.22 <sup>1</sup>   | 0.07 <sup>1</sup>   | 0.07 <sup>1</sup>   | 0.07 <sup>1</sup>   |
|                            | メタラール (nl%)                          | 0.03                | 0.03                | 0.03                | 0.02                | 0.03                | 0.03                | 0.03                | 0.03                | 0.03                | 0.03                | 0                   | 0.1                 | 0.03                |
|                            | 触媒 (mol%)                            | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 4×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 2×10 <sup>-3</sup>  |
|                            | 不純物 (mol%)                           | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  |
| ポ<br>リ<br>マ<br>ー<br>特<br>性 | オキシエチレン残基                            | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 |
|                            | 分枝・架橋残基量(nl%)                        | 0.08 <sup>1</sup>   | 0.04 <sup>1</sup>   | 0.12 <sup>1</sup>   | 0.08 <sup>1</sup>   | 0.08 <sup>1</sup>   | 0.08 <sup>1</sup>   | 0.08 <sup>1</sup>   | 0                   | 0.004 <sup>1</sup>  | 0.24 <sup>1</sup>   | 0.08 <sup>1</sup>   | 0.08 <sup>1</sup>   | 0.08 <sup>1</sup>   |
|                            | 重量平均分子量                              | 2.1×10 <sup>4</sup> | 1.9×10 <sup>4</sup> | 2.3×10 <sup>4</sup> | 2.7×10 <sup>4</sup> | 1.8×10 <sup>4</sup> | 2.2×10 <sup>4</sup> | 2.2×10 <sup>4</sup> | 1.7×10 <sup>4</sup> | 1.8×10 <sup>4</sup> | 3.4×10 <sup>4</sup> | 3.5×10 <sup>4</sup> | 3.5×10 <sup>4</sup> | 1.6×10 <sup>4</sup> |
|                            | 分子量1×10 <sup>4</sup> 以上の高分子量成分 (nl%) | 3.5                 | 2.9                 | 3.9                 | 5.1                 | 2.5                 | 3.3                 | 3.4                 | 0.2                 | 0.7                 | 11.6                | 12.0                | 0                   | 0.8                 |
|                            | 樹脂の剪断粘度 (Pa・s)                       | 2.4×10 <sup>3</sup> | 2.3×10 <sup>3</sup> | 2.6×10 <sup>3</sup> | 2.7×10 <sup>3</sup> | 2.2×10 <sup>3</sup> | 2.5×10 <sup>3</sup> | 2.3×10 <sup>3</sup> | 2.0×10 <sup>3</sup> | 2.1×10 <sup>3</sup> | 4.9×10 <sup>3</sup> | 5.2×10 <sup>3</sup> | 1.2×10 <sup>3</sup> | 1.8×10 <sup>3</sup> |
|                            | 樹脂の粘弾力 (g)                           | 9.8                 | 9.7                 | 10.0                | 11.0                | 9.4                 | 8.9                 | 9.4                 | 4.5                 | 4.7                 | 15.0                | 16.5                | 1.7                 | 3.5                 |

[0026] \* 1 (\*1') : 1, 4-butanediol diglycidyl ether (residue)

\* 2 (\*2') : propylene-glycol diglycidyl ether (residue)

\* 3 (\*3') : hexamethylene-glycol diglycidyl ether (residue)

Examples 1-7, example of comparison 1-6 polyacetal-resin A1-7, and polyacetal resin B1-6. a blow molding machine -- using -- cylinder temperature 200 degrees C and die temperature 200 degrees C and 70 degrees C of die temperatures -- blowing in -- \*\* 5 kg/cm<sup>2</sup>, 50mm of diameters of a die, and 5mm [ of die widths ] conditions -- 80x120x240 (mm<sup>3</sup>) The core-box hollow machine was fabricated and the moldability (the inclination of the drawdown of a parison -- break) of mold goods, the thick homogeneity of mold goods, the existence of foaming, appearance, etc. were evaluated. A result is shown in Table 2.

[0027] In addition, the method of evaluation is as follows.

a [drawdown inclination] -- the length of a blow molding machine to a parison it extrudes until it amounts to 120mm, and the parison length of 10 seconds after is measured -- "smallness" and 150mm or more were made [ less than 130mm ] into "size" for "\*\*\*" and 130 - 150 mm Moreover, the parison set to "DD" what carried out cutting fall with a self-weight.

[Tear at the time of a blow] It measured by whether the tear of material has taken place by viewing at the time of fabrication.

[Mold-goods \*\*\*\*\*] Mold goods were cut, the thickness of the upper part of each lateral portion, a center section, and the lower part was measured with a micrometer, and change (% of the difference of the highest value and the minimum value to average wall thickness) of thickness was investigated.

[Appearance] Surface smooth nature (the homogeneity of gloss, granularity, spot, etc.) was observed by viewing.

[0028]

[Table 2]

|              | 実 施 例 |     |     |     |     |     |     | 比 較 例 |     |                 |                 |                |                |
|--------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
|              | 1     | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 1     | 2   | 3               | 4               | 5              | 6              |
| ポ リ マ ー No.  | A 1   | A 2 | A 3 | A 4 | A 5 | A 6 | A 7 | B 1   | B 2 | B 3             | B 4             | B 5            | B 6            |
| パリスンのドローダウン性 | 微     | 微   | 微   | 微   | 微   | 小   | 小   | 大     | 大   | 微               | 微               | DD             | 大              |
| 成形時の破れ       | 無     | 無   | 無   | 無   | 無   | 無   | 無   | 無     | 無   | 無               | 無               | 有              | 有              |
| 厚み変動割合 (%)   | 9     | 9   | 8   | 7   | 10  | 11  | 10  | 24    | 20  | 16 <sup>1</sup> | 15 <sup>1</sup> | — <sup>1</sup> | — <sup>1</sup> |
| 成形時の発泡       | 無     | 無   | 無   | 無   | 無   | 無   | 無   | 無     | 無   | 有               | 有               | 無              | 有              |
| 外 観          | 良     | 良   | 良   | 良   | 良   | 良   | 良   | 良     | 良   | 不良              | 不良              | 不良             | 不良             |

[0029] \*1 A defect of shape (metal mold a poor imprint) is generating \*2 to mold goods. It is a grinder about the polyacetal resin A1 and A2 and B-2 by which blow molding was carried out in the measurement impossible examples 8-9, seven to example of comparison 8 examples 1 and 2, and the examples 2 and 3 of comparison, and the mold goods of B3. It ground finely, and after mixing so that the amount of recycling may contain this 50% of the weight to the original polyacetal resin A1 and A2, B-2, and B3, respectively, melting tension was measured, blow molding was performed on the same conditions as an example 1 further again, and the moldability of mold goods, the thick homogeneity of mold goods, etc. were evaluated. A result is shown in Table 3.

[0030]

[Table 3]



|                           | 実 施 例 |     | 比 較 例           |      |
|---------------------------|-------|-----|-----------------|------|
|                           | 8     | 9   | 7               | 8    |
| ポ リ マ ー No.               | A 1   | A 2 | B 2             | B 3  |
| 樹脂の溶融張力 (κ)<br>(バージン)     | 9.8   | 9.7 | 4.7             | 15.0 |
| 樹脂の溶融張力 (κ)<br>(再使用50重量%) | 9.6   | 9.5 | 2.5             | 7.1  |
| ドロダウ性                     | 微     | 微   | DD              | 大    |
| 成形時の破れ                    | 無     | 無   | 有               | 無    |
| 厚み変動割合 (%)                | 11    | 12  | ~ <sup>-1</sup> | 23   |
| 成形時の発泡                    | 無     | 無   | 無               | 有    |
| 外 観                       | 良     | 良   | 不 良             | 不 良  |

[0031] \*1 Measurement is impossible.

[Translation done.]



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08012734 A**(43) Date of publication of application: **16.01.96**

(51) Int. Cl.

**C08G 2/10**  
**B29C 49/00**  
**C08L 59/00**  
**// B29K261:00**  
**B29L 22:00**

(21) Application number: **06146192**(22) Date of filing: **28.06.94**(71) Applicant: **POLYPLASTICS CO**(72) Inventor: **KAWAGUCHI KUNIAKI**  
**YAMAMOTO KAORU**

**(54) POLYACETAL COPOLYMER RESIN FOR BLOW  
 MOLDING, BLOW MOLDED ARTICLE, AND  
 PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a polyacetal copolymer resin which has both melt tension and flowability important for blow molding, hence is excellent in blow moldability, exhibits little degradation in quality due to decomposition, etc., at the compounding and blow molding steps, gives a blow molded article with a good appearance, and is suitable for recycling.

**CONSTITUTION:** This resin which is a branched or

cross-linked polyacetal copolymer, has the main chain comprising a polyoxymethylene copolymer consisting mainly of repeating polyoxymethylene units and contg. 0.2-10-wt.% 2-4C oxyalkylene units, has 0.01-0.2wt.% glycidyl ether residues as the branching or cross-linking sites, and has a wt. average mol.wt. of  $1 \times 10^5$ - $3 \times 10^5$ , a content of a high-molecular component having a mol.wt. of  $1 \times 10^6$  or higher of 1-10wt.% and a shear viscosity of  $1.0 \times 10^3$ - $3.5 \times 10^3$  Pa.s (at 190°C under a shear rate of 120sec<sup>-1</sup>).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-12734

(43)公開日 平成8年(1996)1月16日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 8 G 2/10             | NAW  |         |     |        |
| B 2 9 C 49/00            |      | 7619-4F |     |        |
| C 0 8 L 59/00            | LML  |         |     |        |
| // B 2 9 K 261:00        |      |         |     |        |
| B 2 9 L 22:00            |      |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-146192

(22)出願日 平成6年(1994)6月28日

(71)出願人 390006323  
ポリプラスチックス株式会社  
大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号  
(72)発明者 川口 邦明  
静岡県富士市森下111-1  
(72)発明者 山本 薫  
静岡県富士市今泉3794-1  
(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 ブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂、及びブロー成形中空成形品とその製造法

(57)【要約】

【目的】 ブロー成形に重要な熔融張力と流動性を兼備してブロー成形性に優れ、コンパウンド工程・ブロー成形工程において分解等による品質低下が少なく、良好な外観を有するブロー成形品、特に大型のブロー成形品が安定して得られ、かつリサイクルにも好適なブロー成形用ポリアセタール樹脂を提供する。

【構成】 オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、オキシアルキレン基（アルキレン基の炭素数2～4）を0.2～10重量%含むポリオキシメチレン共重合体を主鎖とし、且つ分岐又は架橋部としてグリシジルエーテル残基を0.01～0.2重量%を有する分岐又は架橋構造のポリアセタール共重合体より成り、その重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ で、且つ、分子量 $1 \times 10^6$ 以上の高分子量成分を1～10重量%含有し、その剪断粘度が $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (190℃、剪断速度 $120 \text{ sec}^{-1}$ )であるブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、オキシアルキレン基（アルキレン基の炭素数 2～4）を 0.2～10重量%含むポリオキシメチレン共重合体を主鎖とし、且つ分岐又は架橋部としてグリシジルエーテル残基を0.01～0.2 重量%を有する分岐又は架橋構造のポリアセタール共重合体より成り、その重量平均分子量が  $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$  で、且つ、分子量  $1 \times 10^6$  以上の高分子量成分を 1～10重量%含有し、その剪断粘度が  $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (190℃、剪断速度120sec<sup>-1</sup>) であるブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂。

【請求項 2】 分岐又は架橋部グリシジルエーテル残基がジグリシジルエーテルから形成される請求項 1 記載のブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂。

【請求項 3】 溶融張力が 5～14 g（温度 190℃、押出速度10mm/分、引取速度10m/分）である請求項 1 又は 2 記載のブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れか 1 項記載のポリアセタール共重合樹脂又はこれを主体とする組成物を用いて、ブロー成形することを特徴とする中空成形品の製造法。

【請求項 5】 請求項 4 記載の製造法により成形された中空成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂、並びにそのブロー成形法、及びブロー成形により製造される中空成形品に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリアセタール樹脂は機械的性質、耐薬品性、摺動性等のバランスに優れ、かつ、その加工が容易であることにより代表的なエンジニアリングプラスチックとして、電気・電子部品、自動車部品その他の各種機械部品として広く利用されているが、その殆どは射出成形品である。一方、近年、ポリアセタール樹脂の耐薬品性、特に有機溶剤に対する優れた耐性等を生かして、自動車の燃料タンクあるいはエンジンルーム内関連の中空部品等に応用する期待が高まっている。このような中空成形部品の製造には一般にブロー成形法が効率的な手段として用いられ、ブロー成形を可能とするためには、成形時のパリソンのドローダウンによる成形品の破れや偏肉を防止するために、一般に樹脂の溶融張力を上げることが必要条件となる。溶融張力を上げるためには一般に樹脂の高分子量化が有効と見られ、例えばブロー成形に使用される高密度ポリエチレン、ポリプロピレン樹脂等の汎用樹脂では平均分子量が数万以上の超高分子量タイプのものが広く利用されている。ポリアセタール樹脂も一般の成形用樹脂では比較的分子量、低粘度であって射出成形等には好適であってもブロー成形に対してはパリソンのドロー

ダウンを生じて不可能である。そこで重合法等を工夫して高分子量化（分岐、架橋等も含め）してブロー成形性の改善を図る試みも散見されるが、十分高分子量化されたポリアセタール樹脂は流動性が著しく不良となるためドローダウン性は改善されてもブロー成形は依然として困難であり、またかかる高分子量、高粘度のポリアセタールはコンパウンド工程・ブロー成形工程に供する場合、溶融剪断により局部的に発熱し、分解による分子量低下・発泡等の悪影響を併発し、十分満足できる成形品を得ることが至難である。また、溶融剪断による発熱、異常昇温を避けるために、スクリュウ、パドル等の回転を落とし、剪断速度を低下する等の手段では、品質低下・分子量低下の防止が十分でない上に、安定な製造が困難で、工業的な量産が困難且つコスト高となり、好ましいものではない。又一方、分岐又は架橋構造を形成させたポリアセタール樹脂は高分子量の割に高剪断状態での粘度が低い傾向にあるが、単に分岐・架橋構造を形成したのでは溶融張力と流動特性の調和が充分得られず、仮にブロー成形が可能であっても成形条件の調整が困難でその成形効率が悪く、又、成形品表面の平滑性が得られず斑点状のむらを生じ易く成形品の外観等の品質上の難点は避けられないのが実状である。更に、ブロー成形は、成形時に発生するランナー、スプルー等、成形体以外の不要部分や完成した成形体を粉砕し、再び成形にリサイクル使用することが経済的理由から一般的に要求されているが、このような再生使用時の樹脂の溶融張力が著しく低下し、再生使用をさまたげていることもポリアセタール樹脂のブロー成形に対する難点であった。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる実状に鑑み、ブロー成形に重要な溶融張力と流動性を兼備してブロー成形性に優れ、コンパウンド工程・ブロー成形工程において分解等による品質低下が少なく、良好な外観を有するブロー成形品、特に大型のブロー成形品が安定して得られ、かつリサイクルにも好適なブロー成形用ポリアセタール樹脂について鋭意研究した結果、特定の分子構造を有し、特定の分子量及び分子量分布を有するポリアセタール共重合樹脂を用いてブロー成形することにより上述の課題が解決できることを見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、オキシアルキレン基（アルキレン基の炭素数 2～4）を 0.2～10重量%含むポリオキシメチレン共重合体を主鎖とし、且つ分岐又は架橋部としてグリシジルエーテル残基を0.01～0.2 重量%を有する分岐又は架橋構造のポリアセタール共重合体より成り、その重量平均分子量が  $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$  で、且つ、分子量  $1 \times 10^6$  以上の高分子量成分を 1～10重量%含有し、その剪断粘度が  $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (190℃、剪断速度120sec<sup>-1</sup>) であるブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂、及びかかるポリアセタール共重合樹脂

10

20

30

40

50

又はこれを主体とする組成物を用いて、ブロー成形することを特徴とする中空成形品の製造法、並びに該製造法により成形された中空成形品である。即ち本発明の特徴は、ブロー成形に使用するポリアセタール樹脂として、前記の如く、オキシメチレン基を主たる繰返し単位とし、共重合単位としてオキシアルキレン基（アルキレン基の炭素数2～4）を0.2～10重量%含むポリオキシメチレン共重合体を主鎖とし、且つ分岐又は架橋部としてグリシジルエーテル残基を0.01～0.2重量%を有する分岐又は架橋構造のポリアセタール共重合体より成り、その重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ の範囲にあり、且つ、その分子量分布として分子量 $1 \times 10^6$ 以上の高分子量成分を1～10重量%含有し、その剪断粘度が $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （190℃、剪断速度 $120 \text{ sec}^{-1}$ ）を満足するポリアセタール共重合樹脂を使用する点にある。

【0004】以下、本発明のブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂を構成する各要件について説明する。先ず本発明のポリアセタール樹脂の主鎖の一部を構成する共重合単位は炭素数2～4のオキシアルキレン基から成り、その量は共重合体に対し0.2～10重量%、好ましくは0.3～8重量%である。この成分は、ヘキサフルオロイソプロパノール- $d_2$ を溶媒とする溶液のプロトンNMR測定（詳しくは後述の実施例参照）から定量が可能であり、後述説明の如く、その重合時におけるモノマーの使用量によって容易に調整することが出来る。この量が過少であると熱安定性に欠け、ブロー成形に適用できない。又、過大であると所定の平均重合度及びその分布が得られず、又、熔融張力が著しく低下し、ドローダウンしてブロー成形が不可能となる。

【0005】次に分岐又は架橋部を構成するグリシジルエーテル残基の量は0.01～0.2重量%であり、好ましくは0.02～0.15重量%である。これはポリアセタール樹脂を塩酸-メタノール混合液にて加熱分解し、その分解液を精製しプロトンNMR測定することにより定量が可能である（詳しくは後述の実施例参照）。この量が過少であると、分岐又は架橋の程度が過少なることを意味し、所定の適正な平均分子量及び分子量分布が得られず熔融張力と流動性が両立し得ない。又、過大になると熔融張力が増加するが流動性が悪化し、著しい場合にはゲル化して流動が困難となり、ブロー成形が不可能となる。即ち分岐又は架橋部を形成するグリシジルエーテル残基の量が上記範囲を外れるとブロー成形性に重要な熔融張力（ドローダウン性）と流動性の調和が得られず好ましくない。従ってかかる分岐又は架橋部を形成するグリシジルエーテル残基の量は本発明において重要な必要要件であるが、これのみで充分な要件ではなく、後述の要件を兼備する必要がある。

【0006】即ち本発明においては更に重量平均分子量が $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^5$ の範囲内にあり、且つその分子量

分布として分子量 $1 \times 10^6$ 以上の高分子量部分が1～10重量%の範囲にあることが必要であり、好ましくは重量平均分子量が $1.5 \times 10^5 \sim 2.8 \times 10^5$ で、 $1 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ の高分子量部分が1～10重量%であり、 $5 \times 10^6$ 以上の超高分子量部が実質上含まれないことが望ましい。ここで重量平均分子量は、トリフルオロ酢酸ナトリウムを含むヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒及びキャリアーとし、重合体溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、屈折率（RI）と光散乱（LS）を併用して測定し、常法によりポリスチレン換算により算出される値である。又、特定高分子量（ $1 \times 10^6$ 以上）成分は、上記RIクロマトグラム（分布曲線）における特定高分子量以上の部分の面積比を算出することによって決定される値である（詳しくは後述の実施例参照）。重量平均分子量及びその分子量分布は、前記の分岐又は架橋の程度と相まって熔融張力と流動性に重要な要件であり、平均分子量が過少であると熔融張力が得られず、又過大であると流動性不良を生じ好ましくない。又、分子量分布として、 $1 \times 10^6$ 以上の高分子量部が過少であっても熔融張力等が満足に得られず、過大になると流動性が充分でなく、成形品の表面状態の悪化を生じ、更に $5 \times 10^6$ 以上の超高分子量部分が存在すると成形品に不均一なむら（斑点等）を生じ好ましくない。

【0007】次に、本発明においては上記の要件を満たし更にその剪断粘度が $1.0 \times 10^3 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （190℃、剪断速度 $120 \text{ sec}^{-1}$ ）、特に $1.5 \times 10^3 \sim 3.2 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。尚、剪断粘度は、キャピラリー式レオメーターを用い、オリフィスの $D/L = 1/10$ （ $D = 1 \text{ mm}$ ）で、190℃、剪断速度 $120 \text{ sec}^{-1}$ にて測定した値である。剪断粘度が高過ぎると流動性が悪くブロー成形性が悪化し、成形効率が悪く著しい場合は成形不能となる。又、低過ぎると熔融張力が低下し、パリソンがドローダウンし易くなり、ブロー成形が困難又は不可能となる。尚、剪断粘度の値は前述の共重合成分の量、分岐又は架橋の程度、重量平均分子量及びその分布等によって影響されるが、必ずしも、それらの条件が前記の範囲を満足すれば足るものではなくその範囲で適宜調整して、上記範囲を満足することが必要となる。

【0008】本発明のブロー成形用ポリアセタール共重合樹脂は上記の如き各構成要件をすべて満足することによりブロー成形性に最も重要な熔融張力と流動性の満足な調和が得られ特に良好なブロー成形性とブロー成形品が得られるのであって、何れの条件に欠けても充分ではない。ここで熔融張力は、5～14g（温度190℃、押出速度10mm/分、引取速度10m/分）を有するものが好ましく、特に好ましくは7～12gである。熔融張力が高過ぎるとブロー成形時のブロー抵抗が過大となって成形性が悪化し、又、低過ぎるとドローダウンを生じてブロー成形が困難又は不可能となる。尚、熔融張力は、キャピ

ラー式レオメーターを用い、オリフィスの $D/L=1/10$  ( $D=1\text{ mm}$ ) で、上記押出速度及び引取速度における荷重(張力)をロードセルにより測定した値である。

【0009】かかる分子構造等の特性を持つポリアセタール樹脂は一般公知の方法では得難く、現在市販品としては存在しないものであるが、本発明者らの研究により、その製造が可能となった。即ち本発明で用いるポリアセタール樹脂は、トリオキサンを主モノマーとし、これと環状エーテル或いは環状ホルマールをモノマーとし、更に分岐構造を形成しうる特定の化合物を添加混合して、三フッ化ホウ素又はその配位化合物よりなる触媒の存在下で共重合するに際し、その重合条件及び後処理条件を以下の如く選定し制御することによって調製される。

【0010】先ずモノマーとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリオキセパン等が挙げられるが、その中でも、エチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、1,4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマールが好ましい。主鎖を構成するオキシアルキレン(炭素数2~4)共重合単位の含量はこれらのモノマーの使用量に関係し、モノマーの種類、重合率等によって必ずしも一義的に定まるものではないが、その使用量によって制御される。一般にトリオキサンに対し、0.2~12重量%、特に好ましくは0.3~10重量%の範囲である。

【0011】次に分岐構造を形成しうる成分としては、1分子中に少なくとも1~2個のエポキシ環を持つグリシジルエーテル化合物を用いる。1分子中に1ケのグリシジルエーテル基を有する場合は分岐形の分子構造となり、この場合は比較的長鎖の(例えば $C_6$ 以上の)グリシジルエーテルが好ましい。又2ケのグリシジル基を有する化合物の場合は分岐形と架橋形(主に架橋形)の混在したポリマーとなる。本発明はその何れにてもよいが、特に2個のグリシジル基を有するジグリシジルエーテルが好ましい。例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリブチレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられ、中でもエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。これらのグリシジルエーテル化合物の使用量が増加すると形成される分岐又は架橋部の量が増加する傾向を有する

が、ポリマーに導入される分岐又は架橋部の形成はその使用量によって一義的に決定されるものではなく、使用するグリシジルエーテルの種類(構造)及び反応性等により異なり、更には他の条件(触媒、モノマー、重合温度等)によっても2次的な影響を受けるため、これらの諸条件を考慮して決定されるべきものであるが、一般にはトリオキサンに対し0.01~0.2%の範囲内である。一般にこれら分岐又は架橋成分が増加すると、重量平均分子量は増加し、高分子量部も増加する傾向がある。

【0012】次に本発明の要件を満足するためには必要に応じ分子量調節剤を適宜併用することが好ましい。かかる分子量調節剤としては、不安定末端を形成することのない連鎖移動剤、即ち、両末端がアルコキシ基を有する低分子量線状アセタールが好ましく上記グリシジルエーテル化合物の量と相まって、所望の重量平均分子量及び分子量分布に調節するのに重要な役割をもつ。ここで、低分子量線状アセタールとしては特にメチラールが好ましく、その使用量はトリオキサンに対し0.001~0.05重量%である。この成分は殆どすべてが連鎖移動反応によりポリマーの末端基を形成して分子量の調節に寄与し、前述の如く、グリシジルエーテル化合物の使用量と関連において決定され、この両者は平均分子量及びその分布、更には剪断粘度の調整に重要な要因である。

【0013】次に重合反応に使用する三フッ化ホウ素またはその配位化合物からなる触媒の量は、全モノマーに対して $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol\%}$ の範囲であることが好ましく、特に $1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol\%}$ が好ましい。触媒の量は重合の進行に対しモノマーの導入速度、分岐・架橋部の形成速度等の相対的バランスに影響し、本発明の要件を満たすポリマーを得る上で重要な要因である。又触媒量の増加は重合温度の適正な制御を困難にし、重合中の分解反応が優勢となって分子量低下の一因となるのみならず重合後の分解促進作用をも増長して平均分子量の低下のみならず、分子量分布をも乱し、本発明の要件を維持することが困難となる。一方、触媒量が少なすぎると、重合反応速度が低下し、重合収率が低下して好ましくない。

【0014】次に重合系中で不安定末端を形成する活性不純物の総量も重要である。これは生成物の高分子量化、特に分子量 $1 \times 10^6$ 以上の高分子量成分を適量含有させるために、全モノマーに対して $2 \times 10^{-2} \text{ mol\%}$ 以下とすることが好ましい。これらの成分としては、水、アルコール(例えばメタノール)、酸(例えば蟻酸)等が挙げられる。特に、これらの活性不純物の総量を $1 \times 10^{-2} \text{ mol\%}$ 以下とすることが好ましい。

【0015】重合法としては、従来公知の方法がいずれも可能であるが、液状モノマーを用いて重合の進行と共に固体粉塊状のポリマーを得る連続式塊状重合法が工業的には一般的であり好ましい。また、これらの重合温度は60~105℃、特に65~100℃に保つことが望ましい。

【0016】更に、重合後の触媒の失活は、重合反応後、重合機より排出される反応生成物を塩基性化合物を含む水溶液等に加えて行う。ここで本発明に使用するポリアセタール樹脂として適正な分子量を維持し特に分子量 $1 \times 10^5$ 以上の高分子量成分を適量保有させるためには重合反応により得られる粗ポリマーを速やかに微細化して失活剤との接触を促し触媒の失活を図ることが必要であり、例えば少なくとも粗ポリマーの80重量%以上好ましくは90重量%以上が1.5mm以下で、15重量%以上好ましくは20重量%以上が0.3mm以下の細粒であることが好ましい。重合触媒を中和し失活するための塩基性化合物としては、アンモニア、或いはトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン等のアミン類、或いはアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、塩類、その他公知の触媒失活剤が用いられる。これらの塩基性化合物は0.001~0.5重量%、特に0.02~0.3重量%の水溶液として加えるのが好ましい。また好ましい温度は10~80℃、特に好ましくは15~60℃である。また、重合機排出後、生成物をこれらの水溶液に速やかに投入し失活させることが好ましい。かかる重合方法および失活方法にて調製された粗ポリアセタール樹脂は、更に洗浄、未反応モノマーの分離回収、乾燥等を行う。

【0017】上記重合で得られる粗ポリアセタール樹脂は不安定末端部の分解除去または安定物質による不安定末端の封止等、公知の方法にて安定化処理を行い、さらには必要な各種安定剤を配合してブロー成形に供される。ここで用いられる安定剤としては、従来公知の安定剤を用いることが出来、例えば酸化防止剤としてのヒンダードフェノール系化合物と、他の補助安定剤として窒素含有化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、無機塩、カルボン酸塩等の1種または2種以上との併用を挙げることができる。

【0018】以上、本発明のブロー成形用ポリアセタール樹脂の必要とする構成要件を満たすための重合反応条件、後処理条件等その調製上の留意点を述べたが、要は使用するポリアセタール樹脂が上記の如き基本的要件を具備することであり、その調製上の要件は上記の説明に拘束されるものではない。

【0019】尚、本発明のブロー成形用ポリアセタール樹脂は本発明の目的を阻害しない限り必要に応じ、一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤等の1種または2種以上を配合して使用することができ、又他の熱可塑性樹脂、或いは無機または有機の繊維状、粉粒状、板状の充填剤を補助的に配合した組成物として使用することも出来る。

【0020】本発明において、上記ポリアセタール樹脂を用いてブロー成形により中空形成品を製造するにあたっては、一般の熱可塑性樹脂のブロー成形に用いられる

成形機を使用し、従来公知の方法に準じて行えばよい。即ち、上記のポリアセタール樹脂またはその組成物から成るペレットを押出機で可塑化し、これを環状のダイにより押し出し、或いは射出して環状の溶融または軟化したバリソンを形成し、これを金型にはさんで内部に気体を吹き込み、膨らませて冷却固化し、中空体として成形される。特に、大型成形品の製造に好適である。成形条件としては、シリンダー温度およびダイ温度185~230℃で行うのが好ましく、特に190~220℃が好ましい。また、金型温度は40~90℃が好ましく、特に50~85℃が好ましい。内部に吹き込む気体としては、空気、窒素、その他いずれでも良いが、経済的理由から通常空気が用いられ、その吹き込み圧は3~10kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。更に、三次元ブロー成形機等の特殊成形機を使用することも可能であり、また、本発明のポリアセタール樹脂或いはその組成物を二層以上にしたり、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド樹脂等の他材料による層と組み合わせ多層ブロー成形を行うことも可能である。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂又はその組成物は、ブロー成形に最も重要な溶融張力と流動性の両方を兼備し、バリソンのドローダウン等の支障がなく、効率的に安定したブロー成形が可能であり、外観、形状（偏肉、変形）、物性の良好なブロー成形品、特に大型のブロー成形をも安定して得られ、コンパウンド工程・ブロー成形工程において品質低下が少なくリサイクルにも好適である。また、本発明のブロー成形品は良好な機械的特性、耐薬品性を有し、自動車の燃料タンク或いはエンジンルーム内関連等の中空部品、容器、パイプ等の配管材料、その他、各種工業用途に広く利用することができる。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 参考例1

##### ・ポリアセタール樹脂A1の調製

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ100rpmで回転させながら、その一端にモノマーとして1,3-ジオキソラン3.3重量%、分岐成分として1,4-ブタンジオールジグリシルエーテル0.07重量%、および、分子量調節剤としメチラルール0.03重量%を含有するトリオキサンを連続的に供給し、同時に同じところへ触媒の三フッ化ホウ素のジブチルエーテル配位体の1%シクロヘキサン溶液を全モノマーに対して $3 \times 10^{-3}$  mol%となるように連続的に添加し共重合を行った（ジャケットは80℃の水を使用）。分析の結果、本製造に用いた全モノマー中の活性不純物は、水 $4 \times 10^{-3}$  mol%、メタノール $1 \times 10^{-3}$  mol%、蟻



酸  $1 \times 10^{-3}$  mol%, 合わせて  $6 \times 10^{-3}$  mol% であった。  
 重合機排出口より排出された反応生成物は速やかに破碎機に通しながらトリエチルアミン 0.1% 含有する 40℃ の水溶液を加え、微粒子に粉碎すると同時に冷却し触媒を失活した。さらに、その後分離、洗浄、乾燥を行い粗ポリアセタール共重合樹脂を得た。次いで、この粗ポリアセタール樹脂 100 重量部に対し安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(Irganox 1010、チバガイギー社製) 0.3 重量部およびメラミン 0.15 重量部を添加し、ベントの付いた 2 軸押出機にて、205℃ で熔融混練し、不安定部分を除去すると同時にペレット状のポリアセタール樹脂を得た。尚、ポリアセタール共重合体は下記の方法で分析の結果、2.7 重量% のオキシエチレン基を有し、且つ、分岐及び架橋部として 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルの残基 0.08 重量% を有し、末端メチラル残基は 0.04 重量% であった。又、重量平均分子量は  $2.1 \times 10^5$ 、分子量  $1 \times 10^6$  以上の高分子量部は 3.5 重量%、分子量  $5 \times 10^6$  以上の超高分子量部は認められなかった。又、剪断粘度は  $2.4 \times 10^3$  Pa·s (190℃、剪断速度  $120 \text{ sec}^{-1}$ ) であり、熔融張力は 9.8 (g) であった。

【0023】尚、上記特性値の測定法は以下の通りである。

〔オキシエチレン残基及びメチラル末端基の測定〕ポリアセタール共重合体を、ヘキサフルオロイソプロパノール- $d_2$  に溶解し、プロトン NMR により測定した (測定温度 45℃)。

〔ジグリシジルエーテル残基 (分岐及び架橋部) の定量〕ポリアセタール共重合体を、塩酸-メタノール混合液中で加熱分解し、分解液を中和し、分離精製後、クロロホルム- $d_1$  を溶媒としてプロトン NMR 測定 (測定温度 25℃) を行った。尚、定量の為に酢酸を基準剤として使用し、定量はジグリシジルエーテルとして算出した。

〔重量平均分子量及び分子量分布〕TOSO 製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用い、屈折率 (RI) 及び光散乱 (LS) にて測定し、ポリスチレン換算により算出した。尚、溶媒及びキャリアーはトリフルオロ酢酸ナトリウムを含むヘキサフルオロイソプロパノール

\* ノールを用い、オープン温度 40℃、溶液濃度 0.1wt%、キャリアー流量 0.2ml/分にて測定した。又、高分子量成分 ( $1 \times 10^6$  以上) は、上記 RI クロマトグラム (分布曲線) における特定高分子部以上の部分の面積比により算出した。

〔剪断粘度〕東洋精機製キャピラリー式レオメーターを用い、 $D/L = 1/10$  ( $D = 1 \text{ mm}$ ) のオリフィスを使用して、温度 190℃、剪断速度  $120 \text{ sec}^{-1}$  における値を求めた。

〔熔融張力〕東洋精機製キャピラリー式レオメーター (オリフィスの  $D/L = 1/10$ ,  $D = 1 \text{ mm}$ ) を用い、温度 190℃、押出速度 10mm/分、引取速度 10mm/分の場合の荷重 (張力) をロードセルにより測定した。

【0024】参考例 2~3、比較参考例 1~3

・ポリアセタール樹脂 A 2~3、ポリアセタール樹脂 B 1~3 の調製

1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル濃度を変えた以外は参考例 1 (A 1 の製造) と同様に重合、失活、および安定化処理を行い、ポリアセタール樹脂を得、同様に特性値を測定した。結果を併せて表 1 に示す。

参考例 4~5、比較参考例 4~6

・ポリアセタール樹脂 A 4~5、ポリアセタール樹脂 B 4~6 の調製

触媒濃度、活性不純物濃度、メチラル濃度、粗ポリアセタール樹脂粒子の粒子径等を変えた以外は参考例 1

(A 1 の製造) と同様に重合、失活、および安定化処理を行い、ポリアセタール樹脂を得た。その特性値を併せて表 1 に示す。

参考例 6~7

・ポリアセタール樹脂 A 6~7 の調製

1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルに替えてプロピレングリコールジグリシジルエーテル (A 6)、または、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル (A 7) を用いた以外は参考例 1 (A 1 の製造) と同様に重合、失活、および安定化処理を行い、ポリアセタール樹脂を得た。その特性値を表 1 に示す。

【0025】

【表 1】

|                            |                                      | 参 考 例               |                     |                     |                     |                     |                     |                     | 比 較 参 考 例           |                      |                     |                     |                     |                     |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|                            |                                      | 1                   | 2                   | 3                   | 4                   | 5                   | 6                   | 7                   | 1                   | 2                    | 3                   | 4                   | 5                   | 6                   |
| ポ リ マ ー No.                |                                      | A 1                 | A 2                 | A 3                 | A 4                 | A 5                 | A 6                 | A 7                 | B 1                 | B 2                  | B 3                 | B 4                 | B 5                 | B 6                 |
| 重<br>合<br>条<br>件           | コマー(wt%) (ジメチル)                      | 3.3                 | 3.3                 | 3.3                 | 3.3                 | 3.3                 | 3.3                 | 3.3                 | 3.3                 | 3.3                  | 3.3                 | 3.3                 | 3.3                 | 3.3                 |
|                            | 分岐・架橋形成モノマー (wt%)                    | 0.07 <sup>*1</sup>  | 0.03 <sup>*1</sup>  | 0.10 <sup>*1</sup>  | 0.07 <sup>*1</sup>  | 0.07 <sup>*1</sup>  | 0.07 <sup>*1</sup>  | 0.07 <sup>*1</sup>  | 0                   | 0.003 <sup>*1</sup>  | 0.22 <sup>*1</sup>  | 0.07 <sup>*1</sup>  | 0.07 <sup>*1</sup>  | 0.07 <sup>*1</sup>  |
|                            | メチラール (wt%)                          | 0.03                | 0.03                | 0.03                | 0.02                | 0.03                | 0.03                | 0.03                | 0.03                | 0.03                 | 0.03                | 0                   | 0.1                 | 0.03                |
|                            | 触媒 (mol%)                            | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 4×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>   | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 3×10 <sup>-3</sup>  | 2×10 <sup>-3</sup>  |
|                            | 不純物 (mol%)                           | 6×10 <sup>-3</sup>  | 6×10 <sup>-3</sup>  | 6×10 <sup>-3</sup>  | 6×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 6×10 <sup>-3</sup>  | 6×10 <sup>-3</sup>  | 6×10 <sup>-3</sup>  | 6×10 <sup>-3</sup>   | 6×10 <sup>-3</sup>  | 6×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  | 8×10 <sup>-3</sup>  |
| ポ<br>リ<br>マ<br>ー<br>特<br>性 | オキシエチレン残基                            | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                  | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 | 2.7                 |
|                            | 分岐・架橋部残基量 (wt%)                      | 0.08 <sup>*1'</sup> | 0.04 <sup>*1'</sup> | 0.12 <sup>*1'</sup> | 0.08 <sup>*1'</sup> | 0.08 <sup>*1'</sup> | 0.08 <sup>*1'</sup> | 0.08 <sup>*1'</sup> | 0                   | 0.004 <sup>*1'</sup> | 0.24 <sup>*1'</sup> | 0.08 <sup>*1'</sup> | 0.08 <sup>*1'</sup> | 0.08 <sup>*1'</sup> |
|                            | 重量平均分子量                              | 2.1×10 <sup>5</sup> | 1.9×10 <sup>5</sup> | 2.3×10 <sup>5</sup> | 2.7×10 <sup>5</sup> | 1.8×10 <sup>5</sup> | 2.2×10 <sup>5</sup> | 2.2×10 <sup>5</sup> | 1.7×10 <sup>5</sup> | 1.8×10 <sup>5</sup>  | 3.4×10 <sup>5</sup> | 3.5×10 <sup>5</sup> | 3.5×10 <sup>5</sup> | 1.6×10 <sup>5</sup> |
|                            | 分子量1×10 <sup>5</sup> 以上の高分子量成分 (wt%) | 3.5                 | 2.9                 | 3.9                 | 5.1                 | 2.5                 | 3.3                 | 3.4                 | 0.2                 | 0.7                  | 11.6                | 12.0                | 0                   | 0.8                 |
|                            | 樹脂の剪断粘度 (Pa·s)                       | 2.4×10 <sup>3</sup> | 2.3×10 <sup>3</sup> | 2.6×10 <sup>3</sup> | 2.7×10 <sup>3</sup> | 2.2×10 <sup>3</sup> | 2.5×10 <sup>3</sup> | 2.3×10 <sup>3</sup> | 2.0×10 <sup>3</sup> | 2.1×10 <sup>3</sup>  | 4.9×10 <sup>3</sup> | 5.2×10 <sup>3</sup> | 1.2×10 <sup>3</sup> | 1.8×10 <sup>3</sup> |
|                            | 樹脂の熔融強度 (g)                          | 9.8                 | 9.7                 | 10.0                | 11.0                | 9.4                 | 8.9                 | 9.4                 | 4.5                 | 4.7                  | 15.0                | 16.5                | 1.7                 | 3.5                 |

【0026】\*1、(\*1') : 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル (残基)

\*2、(\*2') : プロピレングリコールジグリシジルエーテル (残基)

\*3、(\*3') : ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル (残基)

実施例1～7、比較例1～6

ポリアセタール樹脂A1～7、ポリアセタール樹脂B1～6をブロー成形機を用いて、シリンダー温度 200℃、ダイ温度 200℃、金型温度70℃、吹き込み圧 5 kg/c<sup>2</sup>、ダイ径50mm、ダイス幅 5mmでの条件で、80×120×240 (mm<sup>3</sup>) の箱型中空器を成形し、成形品の成形性 (パリソンのドローダウンの傾向、破れ)、成形品の肉厚の均一性、発泡の有無、外観等を評価した。結果を表2に示す。

【0027】尚、評価の方法は以下の通りである。 \*

\* [ドローダウン傾向] ブロー成形機からパリソンの長さが 120mmに達するまで押し出して、10秒後のパリソン長を測定し、130mm以内を「微」、130～150 mmを「小」、150mm以上を「大」とした。またパリソンが自重により切断落下したものを「DD」とした。

[ブロー時の破れ] 成形時に目視により材料の破れが起こっているか否かで測定した。

[成形品均厚性] 成形品をカットし、各側面部の上部、中央部、下部の厚みをマイクロメーターで測定し、厚さの変動 (平均肉厚に対する最高値と最低値の差の%) を調べた。

[外観] 目視により表面平滑性 (光沢の均一性、粗さ、斑点等) を観察した。

【0028】

【表2】

|              | 実 施 例 |     |     |     |     |     |     | 比 較 例 |     |                  |                  |                 |                 |
|--------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|------------------|------------------|-----------------|-----------------|
|              | 1     | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 1     | 2   | 3                | 4                | 5               | 6               |
| ポ リ マ ー No.  | A 1   | A 2 | A 3 | A 4 | A 5 | A 6 | A 7 | B 1   | B 2 | B 3              | B 4              | B 5             | B 6             |
| パリソンのドローダウン性 | 微     | 微   | 微   | 微   | 微   | 小   | 小   | 大     | 大   | 微                | 微                | DD              | 大               |
| 成形時の破れ       | 無     | 無   | 無   | 無   | 無   | 無   | 無   | 無     | 無   | 無                | 無                | 有               | 有               |
| 厚み変動割合 (%)   | 9     | 9   | 8   | 7   | 10  | 11  | 10  | 24    | 20  | 16 <sup>*1</sup> | 15 <sup>*1</sup> | — <sup>*1</sup> | — <sup>*1</sup> |
| 成形時の発泡       | 無     | 無   | 無   | 無   | 無   | 無   | 無   | 無     | 無   | 有                | 有                | 無               | 有               |
| 外 観          | 良     | 良   | 良   | 良   | 良   | 良   | 良   | 良     | 良   | 不良               | 不良               | 不良              | 不良              |

【0029】\*1 成形品に形状不良 (金型転写不良) が発生

\*2 測定不能

実施例8～9、比較例7～8

実施例1、2、比較例2、3でブロー成形された、ポリアセタール樹脂A1、A2、B2、B3の成形品を粉碎

機により細かく粉砕し、これをそれぞれ元のポリアセタール樹脂 A 1、A 2、B 2、B 3 に対し、リサイクル量が 50 重量% 含有するように混合した後、溶融張力を測定し、更に再び、実施例 1 と同様な条件にてブロー成形を \*

\* 行い、成形品の成形性、成形品の肉厚の均一性等を評価した。結果を表 3 に示す。

【0030】

【表 3】

|                             | 実 施 例 |     | 比 較 例 |      |
|-----------------------------|-------|-----|-------|------|
|                             | 8     | 9   | 7     | 8    |
| ポ リ マ ー No.                 | A 1   | A 2 | B 2   | B 3  |
| 樹脂の溶融張力 (g)<br>(バージン)       | 9.8   | 9.7 | 4.7   | 15.0 |
| 樹脂の溶融張力 (g)<br>(再使用 50 重量%) | 9.6   | 9.5 | 2.5   | 7.1  |
| ドロダウ性                       | 微     | 微   | DD    | 大    |
| 成形時の破れ                      | 無     | 無   | 有     | 無    |
| 厚み変動割合 (%)                  | 11    | 12  | ~*1   | 23   |
| 成形時の発泡                      | 無     | 無   | 無     | 有    |
| 外 観                         | 良     | 良   | 不 良   | 不 良  |

【0031】\*1 測定不能